

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2002年 9月27日

出 願 番 号
Application Number:

特願2002-284572

[ST.10/C]:

[JP2002-284572]

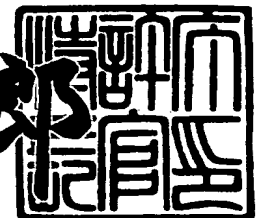
出 願 人
Applicant(s):

富士写真フイルム株式会社

2003年 4月25日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3030098

【書類名】 特許願

【整理番号】 501276

【提出日】 平成14年 9月27日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C01B 13/18

【発明の名称】 粒子表面被覆方法

【請求項の数】 22

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡開成町宮台 7 9 8 番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 フバーチェク ミラン

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡開成町宮台 7 9 8 番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 高橋 健治

【特許出願人】

 【識別番号】 000005201

 【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100074675

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 柳川 泰男

 【電話番号】 03-3358-1798

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 055435

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

【物件名】

要約書 1

【プルーフの要否】

要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 粒子表面被覆方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 粒子の表面に金属化合物の被覆層を形成する方法であって、

(1) 25℃では固体状態をとって、加熱により融解して極性を示す液体状態となり、そして加熱をさらに続けることにより熱分解する有機材料の融液に、上記金属化合物の塩が溶解され、さらに上記粒子が分散されてなる分散液を調製する工程、

および

(2) 該分散液を加熱する工程

を含む粒子表面の被覆方法。

【請求項 2】 有機材料が、尿素および／またはカルボヒドラジドである請求項 1 に記載の粒子表面の被覆方法。

【請求項 3】 金属化合物の塩が、金属硝酸塩、金属硫酸塩および金属酢酸塩からなる群より選ばれる少なくとも一種の金属塩である請求項 1 もしくは 2 に記載の粒子表面の被覆方法。

【請求項 4】 工程 (1) において、分散液が更にドーピング剤を含む請求項 1 乃至 3 のいずれかの項に記載の粒子表面の被覆方法。

【請求項 5】 工程 (2) の加熱を、150℃乃至450℃の範囲の温度にて、かつ酸化性雰囲気中に行なう請求項 1 乃至 4 のうちのいずれかの項に記載の粒子表面の被覆方法。

【請求項 6】 工程 (2) の加熱を、150℃乃至1500℃の範囲の温度にて、かつ酸化性雰囲気中に行なう請求項 1 乃至 4 のうちのいずれかの項に記載の粒子表面の被覆方法。

【請求項 7】 工程 (2) の加熱を有機材料が熱分解するまで行なう請求項 1 乃至 6 のうちのいずれかの項に記載の粒子表面の被覆方法。

【請求項 8】 有機材料が熱分解して得られた表面に被覆層を有する被覆粒子を700～1500℃の範囲内の温度にてさらに焼成する請求項 7 の記載の粒子表面の被覆方法。

【請求項 9】 粒子の平均粒径が 1 0 n m 乃至 1 0 0 μ m の範囲にある請求項 1 乃至 7 のいずれかの項に記載の粒子表面の被覆方法。

【請求項 1 0】 粒子表面に被覆された金属化合物が、金属酸化物、金属窒化物、金属酸化窒化物、金属硫化物、および／または金属酸硫化物である請求項 1 乃至 9 のいずれかの項に記載の粒子表面の被覆方法。

【請求項 1 1】 請求項 1 乃至 1 0 のいずれかの項に記載の方法により製造された表面被覆粒子。

【請求項 1 2】 粒子が無機蛍光体粒子である請求項 1 1 に記載の表面被覆粒子。

【請求項 1 3】 粒子が付活剤で付活された無機蛍光体粒子である請求項 1 2 に記載の表面被覆粒子。

【請求項 1 4】 粒子表面に被覆された金属化合物が誘電体である請求項 1 1 乃至 1 3 のいずれかの項に記載の表面被覆粒子。

【請求項 1 5】 粒子表面に被覆された金属化合物が導電性物質である請求項 1 1 乃至 1 3 のいずれかの項に記載の表面被覆粒子。

【請求項 1 6】 粒子表面に被覆された金属化合物が蛍光体である請求項 1 1 に記載の表面被覆粒子。

【請求項 1 7】 粒子表面に被覆された金属化合物が付活剤で付活された蛍光体である請求項 1 6 に記載の表面被覆粒子。

【請求項 1 8】 粒子が無機誘電体粒子である請求項 1 6 または 1 7 に記載の表面被覆粒子。

【請求項 1 9】 粒子が無機導電性粒子である請求項 1 6 または 1 7 に記載の表面被覆粒子。

【請求項 2 0】 表面が被覆された粒子であって、該粒子表面の被覆層が二層以上で構成され、かつそのうちの少なくとも一層が請求項 1 乃至 1 0 のいずれかの項に記載の方法により形成された表面被覆粒子。

【請求項 2 1】 粒子表面の被覆層が二層で構成され、粒子が誘電体粒子であり、内側の被覆層が蛍光体からなり、そして外側の被覆層が誘電体からなる請求項 2 0 に記載の表面被覆粒子。

【請求項 2 2】 内側の被覆層が付活剤で付活された蛍光体からなる請求項 2 1 に記載の表面被覆粒子。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、粒子の表面を被覆する方法、更に詳しくは、粒子表面を金属化合物で被覆する方法に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

化学的もしくは物理的に不安定な粒子を保護することなどを目的として、粒子の表面を無機物質等を用いて被覆することは知られている。

【0 0 0 3】

粒子の表面を無機物質で被覆する方法としては従来より、ゾルゲル法や化学蒸着（CVD）法、噴霧熱分解法などが知られている。例えば、ゾルゲル法は、金属イオンを加水分解するか、あるいは金属アルコキシドを加水分解して含水酸化物ゾルを形成した後、このゾル中に粒子を分散させ、次いでゾルを脱水処理してゲルを形成する。ゲルを更に乾燥した後、乾燥ゲルを加熱して熱分解することにより、金属酸化物で表面被覆された粒子が得られる。しかしながら、このゾルゲル法では、粒子表面に形成される被覆層の厚みをあまり厚くすることができないという問題がある。また、CVD法では、実施するための設備に多大な費用がかかり、結果として製造コストが高くなるという問題がある。

【0 0 0 4】

一方、特許文献 1 には、粒子中における蛍光体の含有量を少なくして安価な蛍光体粒子を得るために、蛍光体ではない無機物質の表面に蛍光体からなる層を設けることが提案されている。この特許文献 1 には、無機物質の粒子表面に蛍光体層を設ける方法として、無機物質と蛍光体原料を固相で混合して焼成する方法、および無機物質の粒子が分散した水と蛍光体原料の水溶液を混合し、沈殿剤により蛍光体前駆体を粒子の周囲に析出させ、乾燥したのち焼成する方法が記載されている。

【0 0 0 5】

特許文献2には、複合酸化物（その前駆体および結晶）を製造する方法として、金属硝酸塩もしくはその溶液と、尿素もしくはカルボヒドラジドとを混合して混合物を形成する工程、および該混合物を着火しない条件下で加熱する工程からなる複合酸化物前駆体の製造方法、並びに該前駆体を更に加熱する工程を有する結晶性複合酸化物の製造方法が開示されている。この製造方法は、金属硝酸塩と尿素を加熱することにより均一な溶融物を得た後、この溶融物を更に加熱することにより溶融物を分解して複合酸化物を得るものである。

【0 0 0 6】

【特許文献1】

特開2 0 0 2 - 1 8 0 0 4 1号公報

【特許文献2】

特表平1 0 - 5 0 2 0 4 3号公報

【0 0 0 7】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、新規な粒子表面の被覆方法を提供することにある。

特に本発明は、製造コストが低く、大きな厚みでも被覆できる粒子表面の被覆方法を提供することにある。

また、本発明は、被覆層の厚みが厚く、かつ高密度の被覆層を持つ表面被覆粒子を提供することにもある。

【0 0 0 8】

【課題を解決するための手段】

本発明の発明者は、2 5℃では固体状態をとって、加熱により融解して極性を示す液体状態となり、そして加熱をさらに続けることにより熱分解する有機材料（例えば、尿素またはカルボヒドラジド）などの融液を溶媒として用い、その中に被覆物質を構成する金属イオンを硝酸塩等の形態で融解もしくは溶解させて均一な融液を形成した後、この融液にコアとなる粒子を分散させ、次いで上記有機材料を熱分解することにより、コア粒子の表面に金属酸化物等からなる被覆層が形成できることを見い出し、本発明に到達した。

【 0 0 0 9 】

本発明は、粒子の表面に金属化合物の被覆層を形成する方法であって、

(1) 25℃では固体状態をとって、加熱により融解して極性を示す液体状態となり、そして加熱をさらに続けることにより熱分解する有機材料の融液に、上記金属化合物の塩が溶解され、さらに上記粒子が分散されてなる分散液を調製する工程（第一工程）、

および

(2) 該分散液を加熱する工程（第二工程）

を含む粒子表面の被覆方法にある。

【 0 0 1 0 】

また、本発明は、上記の方法により製造された表面被覆粒子にもある。

【 0 0 1 1 】

さらに、本発明は、表面が被覆された粒子であって、該粒子表面の被覆層が二層以上で構成され、かつそのうちの少なくとも一層が上記の方法により形成された表面被覆粒子にもある。

【 0 0 1 2 】

【発明の実施の形態】

本発明の被覆方法の好ましい態様は下記のとおりである。

- (1) 有機材料が、尿素および／またはカルボヒドラジドである。
- (2) 金属化合物の塩が、金属硝酸塩、金属硫酸塩および金属酢酸塩からなる群より選ばれる少なくとも一種の金属塩である。
- (3) 第一工程において、分散液が更にドーピング剤を含む。
- (4) 第二工程の加熱を、150℃乃至450℃の範囲の温度にて、好ましくは酸化性雰囲気中に行なう。
- (5) 第二工程の加熱を、150℃乃至1500℃の範囲の温度にて、好ましくは酸化性雰囲気中に行なう。
- (6) 第二工程の加熱を有機材料が熱分解するまで行なう。
- (7) 有機材料が熱分解して得られた表面に被覆層を有する被覆粒子を700～1500℃の範囲内の温度にてさらに焼成する。

(8) 粒子の平均粒径が 1 0 n m 乃至 1 0 0 μ m の範囲にある。

(9) 粒子表面に被覆された金属化合物が、金属酸化物、金属窒化物、金属酸化窒化物、金属硫化物、および／または金属酸硫化物である。

(10) 粒子表面に被覆された金属化合物の厚みが 1 n m 乃至 1 0 μ m の範囲にある。

(11) 第二工程において、1 5 0 ~ 4 5 0 $^{\circ}$ C までの加熱を 2 0 $^{\circ}$ C / 分よりも遅い速度で行なう。

【0 0 1 3】

本発明の表面被覆粒子の好ましい態様は下記に示すとおりである。

(1) 粒子が、無機蛍光体粒子であり、特に付活剤で付活された無機蛍光体粒子である。

(2) 粒子表面に被覆された金属化合物が誘電体である。

(3) 特に、粒子が無機蛍光体粒子であって、その表面に被覆された金属化合物が誘電体である。

(4) 粒子表面に被覆された金属化合物が導電性物質である。

(5) 特に、粒子が無機蛍光体粒子であって、その表面に被覆された金属化合物が導電性物質である。

(6) 粒子表面に被覆された金属化合物が蛍光体であり、特に付活剤で付活された蛍光体である。

(7) 粒子が無機誘電体粒子である。

(8) 特に粒子が無機誘電体粒子であって、粒子表面に被覆された金属化合物が蛍光体である。

(9) 粒子が無機導電性粒子である。

(10) 特に、粒子が無機誘電体粒子であって、粒子表面に被覆された金属化合物が蛍光体である。

(11) 粒子表面の被覆層が二層で構成され、粒子が誘電体粒子であり、内側の被覆層が蛍光体、特に付活剤で付活された蛍光体からなり、そして外側の被覆層が誘電体からなる。

【0 0 1 4】

以下に、本発明の粒子の表面被覆方法について、有機材料として、尿素及び／又はカルボヒドラジドを例にとって詳細に説明する。

【0015】

〔粒子分散工程〕

尿素及び／又はカルボヒドラジドと被覆用の金属塩の融液に、表面被覆すべきコア粒子を分散させる。

【0016】

本発明の方法が適用可能なコア粒子は、尿素及び／又はカルボヒドラジド（以下、単に尿素と省略することもある）の融液中で、および後述する尿素等を分解するための加熱工程で、化学的および物理的变化を生じない無機物質の粒子である。そのような無機物質としては、例えば Al_2O_3 、 SiO_2 、 ZnO 、 Y_2O_3 、 In_2O_3 、 SnO_2 、 HfO_2 、 Ln_2O_3 （但し、Lnは希土類元素である）、 TaO_5 、 CaAl_2O_4 、 CaWO_4 、 SrAl_2O_4 、 SrTiO_3 、 BaTiO_3 、 ZnGa_2O_4 、YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)、ALON、 YVO_4 、 YTao_4 、 Zn_2SiO_4 、 $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ 、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 、 $\text{BaMg}_2\text{Al}_{14}\text{O}_{24}$ 、 BaTa_2O_6 、 SrAl_2O_4 、 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ 、 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 、 Gd_2SiO_5 、 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 LaPO_4 、 $(\text{Y}, \text{Gd})\text{BO}_3$ 、 InBO_3 、 ZnS 、 CaS 、 SrS 、 MoS_2 、 WS_2 、 CaGa_2S_4 、 SrGa_2S_4 、 BaAl_2S_4 、 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ 、 AlN 、 Si_3N_4 、 GaN 、 InN 、 CaSiN_2 、 $\text{Eu}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 、 $\text{BaAl}_{11}\text{O}_{16}\text{N}$ 、 CsI 、 BaFBr 、 LaOBr 、 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ 、および黒鉛を挙げることができる。これらの化合物には更に、少量の金属イオン等が含有されていてもよい（金属イオン等で付活されていてもよい）。

【0017】

特に本発明においては、その目的に応じてコア粒子として、蛍光体粒子、誘電体粒子、導電性粒子、あるいはX線や電子線等の放射線に対する吸収が大きい粒子を使用することができる。なお、蛍光体粒子は、蛍光体が蛍光体母体化合物と付活剤とから構成される場合に、出発物質として蛍光体母体化合物からなる粒子を用いて、後述するように融液にドーピング剤を添加することにより、被覆過程

でドーピング剤（付活剤）を蛍光体母体粒子中に含有させて、付活剤で付活された蛍光体粒子としてもよい。コア粒子は、一種類であってもよいが、化合物や粒径の異なる二種類以上を組み合わせ使用してもよい。

【0018】

コア粒子の形状、サイズおよび粒径分布は、尿素の融液が粒子を凝集させにくいので任意に選択することができる。すなわち、粒子の形状としては、例えば球状、板状、直方体型、多面体型などであってもよいし、あるいは不定型粉碎粒子であってもよい。また、粒子の平均粒径は、一般的には10 nm乃至100 μ mの範囲にあり、好ましくは30 nm乃至30 μ mの範囲にある。

【0019】

被覆用の金属塩を構成する金属としては、特に制限はなく、例えばアルカリ金属（Li、Na、K等）、アルカリ土類金属（Mg、Ca、Sr、Ba等）、B、Al、Si、Sc、Ti、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Y、Zr、Nb、Ag、Cd、In、Sn、Hg、Pb、および希土類元素（Ce、Pr、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Th、U等）を挙げることができる。ただし、上記コア粒子と組み合わせたときに、これら金属がコア粒子を構成する無機物質と化学反応などを起こさないで、金属の酸化物等がその表面に付着可能でなければならず、被覆されるコア粒子と被覆する金属成分とは、好適に選択して組み合わせられる。

【0020】

これら金属の塩としては、例えば、硝酸塩、硫酸塩、および酢酸塩を用いることができる。好ましくは硝酸塩および酢酸塩であり、特に好ましくは硝酸塩である。また、金属がBなどである場合にはホウ酸等の酸として用いる。金属およびその金属塩は、必ずしも一種類である必要はなく、二種類以上の組合せであってもよい。

【0021】

まず、尿素及び／又はカルボヒドラジドと上記金属塩を、セパラブルフラスコ等の反応器に入れて、尿素またはカルボヒドラジドの融点（尿素：135℃、カルボヒドラジド：152℃）以上の温度に加熱して融液を調製する。このとき、

上記金属塩はその融点によってそれ自体が融解するか、あるいは尿素の融液に溶解して、均一な融液を形成する。尿素と金属塩との混合比は、コア粒子の種類や量、被覆量、金属の種類（金属原子の配位数）などによって異なり、目的に応じて様々な比率で混合することができる。均一な融液を得るためには、尿素：金属塩の混合比は一般には 1 : 1（モル比）以上である。

【 0 0 2 2 】

この融液には更に、少量のドーピング剤などの添加剤を添加してもよい。ドーピング剤としては、Mn、Cu、Zn、Al、Tl、希土類元素（Ce、Pr、Nd、Eu、Gd、Tb、Er、Tm等）などの金属のイオンが挙げられ、硝酸塩、硫酸塩または酢酸塩等として添加される。これらのドーピング剤は、後述する加熱工程で上記の無機物質粒子または被覆物質である金属化合物中に含有されて、その物質を活性化することになる（例えば、蛍光体母体化合物に対しては付活剤として作用する）。

【 0 0 2 3 】

また、融液にはショ糖などの有機添加剤を少量添加してもよい。これにより、融液中の被覆物質（金属化合物）に接着性を付与して、コア粒子表面への付着を容易にし、そして粒子の表面被覆性を高めることができる。

【 0 0 2 4 】

次いで、この融液に、上記のコア粒子を加えて均一に分散させる。コア粒子と金属塩との比率は、それらの種類や所望とする被覆量などによっても異なるが、一般には 10^6 : 1 乃至 1 : 10（モル比）の範囲にある。なお、始めにコア粒子を尿素および金属塩に加えておいて加熱融解させてもよいし、あるいは尿素のみを加熱融解させた後、金属塩およびコア粒子を順に加えてもよい。

【 0 0 2 5 】

〔加熱工程〕

上記のコア粒子が分散した融液を、尿素（又はカルボヒドラジド）の融点以上であって上記金属の化合物（酸化物、窒化物、及び／又は酸化窒化物）が焼結する温度よりも低い温度で、攪拌しながら加熱する。

【 0 0 2 6 】

加熱温度は、一般には150℃乃至450℃の範囲にある。また、加熱時間は、一般には10分乃至24時間である。融液の加熱は、その間中一定温度に維持して行ってもよいし、あるいは徐々に温度を上昇させて行ってもよい。また、加熱雰囲気としては、大気などの酸化性雰囲気、またはN₂ガス、Arガスなどの中性雰囲気、真空雰囲気が用いられる。

【0027】

この加熱過程で、融液中の尿素および硝酸塩等の金属塩は分解し、金属成分以外の分解生成物のうちの一部もしくは全部が可燃性気体として消散して、融液は次第に凝固してくる。同時に、金属成分は、たとえば、酸化物、窒化物、または酸化窒化物を形成して、分散したコア粒子の表面に付着することになる。

【0028】

得られた加熱処理物（表面被覆粒子）には、必要に応じて粉碎、ほぐし処理などを施してもよい。

【0029】

このようにして、例えば、金属酸化物、金属窒化物、もしくは金属酸化窒化物で表面が被覆された粒子が得られる。コア粒子表面に被覆層として形成されたこれらの金属化合物は、加熱条件に応じて、非晶質化合物および／または結晶性化合物として存在する。なお、被覆層の金属化合物が非晶質もしくは完全に結晶化していない場合には、特に被覆粒子前駆体と称することもある。

【0030】

〔焼成工程〕

本発明においては更に、上記の表面被覆粒子を焼成することが望ましい。

上記の表面が被覆された粒子を、石英ボート、アルミナルツボ、石英ルツボなどの耐熱性容器に充填し、電気炉の炉芯に入れて焼成を行う。焼成温度は、表面被覆粒子（特に、被覆層を構成する金属化合物）によっても異なるが、一般には700℃乃至1500℃の範囲にあり、好ましくは700℃乃至1300℃の範囲にある。焼成時間は、表面被覆粒子の種類や量によっても異なるが、一般には10分乃至100時間の範囲にある。焼成雰囲気は、被覆層の金属化合物などによって異なる。一般に、金属化合物が酸化物である場合には、少量の水素を含有

する不活性ガス雰囲気などの還元性雰囲気 (N_2/H_2 、 NH_3 ガス等)、不活性ガス雰囲気などの中性雰囲気 (He 、 Ne 、 Ar 、 N_2 等)、あるいは少量の酸素を含有する不活性ガス雰囲気などの酸化性雰囲気 (N_2/O_2 等)を用いる。また、窒化物または酸化窒化物である場合には、中性雰囲気あるいは還元性雰囲気を用いる。これらの焼成条件を変えて再焼成を行ってもよい。なお、加熱工程と焼成工程とを一体化させてもよい。

【0031】

得られた焼成物 (表面被覆粒子) には、必要に応じて、ほぐし、篩分け処理などを施してもよい。

【0032】

表面被覆粒子を焼成工程に掛けることにより、加熱工程で発生した分解生成物を完全に消散させて、被覆層を純粹に金属化合物のみから構成することができる。また、非晶質の金属化合物を完全に結晶化させることができる。特に、被覆層の金属化合物が蛍光体である場合には、発光特性などの点から、焼成を行うことが望ましい。

【0033】

ドーピング剤を用いた場合には、上記の加熱工程、更には焼成工程において、ドーピング剤は金属イオン等として、コア粒子および/または被覆層の金属化合物中に均一に分散含有されて、それらの化合物を活性化させる (例えば、蛍光体を付活する)。

【0034】

このようにして、コア粒子表面に金属化合物からなる被覆層が形成された表面被覆粒子が得られる。被覆層の層厚は、一般には 1 nm 乃至 $10\text{ }\mu\text{ m}$ の範囲にあり、好ましくは 10 nm 乃至 $5\text{ }\mu\text{ m}$ の範囲にある。

【0035】

本発明においては、上述したように尿素融液を溶媒として使用することにより、尿素が分解して融液が凝固したときに、その中の金属化合物を凝集させにくく、また水を溶媒としたときのように水和物として残ることもない。従って、コア粒子を良好な分散状態で維持したまま、その表面に均質に、厚みを厚くして、か

つ高密度で金属化合物の被覆層を形成することができる。使用するコア粒子の粒径を広い範囲で選択でき、微粒子状の表面被覆粒子を得ることも可能である。また、コア粒子および／または被覆層を蛍光体とした場合に、発光特性等の蛍光体の諸特性に悪影響を及ぼすこともない。

【 0 0 3 6 】

さらに、本発明の方法では、コア粒子に付活剤を導入すると同時にコア粒子表面を被覆することができる。すなわち、被覆層の形成プロセスと同時に、コア粒子にドーピング剤などの添加剤を均一に分散含有させることができる。

【 0 0 3 7 】

本発明の方法に従って製造された表面被覆粒子において、被覆層は、単層であってもよいが、二層以上の多層構造であってもよい。多層の場合には、被覆層のうちの少なくとも一層が上記本発明の方法によって形成されていればよく、その他の層は、ゾルゲル法など公知の各種の被覆方法によって形成することができる。

【 0 0 3 8 】

次に、上記本発明の方法（粒子分散、加熱、焼成工程）に従って製造された表面被覆粒子について、添付図面を参照しながら説明する。

【 0 0 3 9 】

図 1 (a)、(b) 及び図 2 (a)、(b) はそれぞれ、表面被覆粒子（コア粒子： $\text{ZnS}(\text{Mn}^{2+})$ 蛍光体、被覆層： Y_2O_3 誘電体）の代表的な例を示す電子顕微鏡写真である [(a) : 2 0 0 0 倍、(b) : 5 0 0 0 倍]。図 1 は、加熱工程において $5^\circ\text{C}/\text{分}$ の加熱速度で 450°C まで昇温した場合であり、図 2 は、加熱工程において $1^\circ\text{C}/\text{分}$ の加熱速度で 450°C まで昇温した場合である。

【 0 0 4 0 】

図 3 (a)、(b) はそれぞれ、被覆前のコア粒子（ $\text{ZnS}(\text{Mn}^{2+})$ 蛍光体、CRT グレード）を示す電子顕微鏡写真である [(a) : 2 0 0 0 倍、(b) : 5 0 0 0 倍]。

【 0 0 4 1 】

図 4 (a)、(b) はそれぞれ、コア粒子（ $\text{ZnS}(\text{Mn}^{2+})$ 蛍光体）を被覆物

質無しで尿素融液に分散させ、加熱、焼成処理して得られた粒子を示す電子顕微鏡写真である〔(a) : 2000倍、(b) : 5000倍〕。

【0042】

図1～4から、本発明の方法によって、 $ZnS(Mn^{2+})$ コア粒子が Y_2O_3 で均質に被覆された表面被覆粒子が得られることが分かる。特に、加熱工程において緩やかな昇温速度を用いることにより、粉末状の表面被覆粒子が得られることが分かる。

【0043】

図5は、コア粒子として $ZnS(Mn^{2+})$ を用い、金属塩として硝酸イットリウムを用いて得られた表面被覆粒子（コア粒子： $ZnS(Mn^{2+})$ 蛍光体、被覆層： Y_2O_3 誘電体）の蛍光スペクトルを示す図である。

【0044】

図6は、コア粒子として ZnS を用い、金属塩として硝酸イットリウムおよび酢酸マンガン（ドーピング剤）を用いて得られた表面被覆粒子（コア粒子： $ZnS(Mn^{2+})$ 蛍光体、被覆層： Y_2O_3 誘電体）の蛍光スペクトルを示す図である。マンガンをドーピングしていない試料ではこの発光は観測されない。

【0045】

図5及び6から明らかなように、表面被覆粒子は両方とも同様の蛍光スペクトルを示す。このことから、本発明の方法では、ドーピング剤は被覆過程でコア粒子内に均一に分散含有されて、蛍光体の付活剤として十分に機能することが分かる。

【0046】

本発明の尿素法により製造可能な表面被覆粒子におけるコア粒子化合物と被覆層化合物との組合せを、表1にまとめて記載する。従来のゾルゲル法についても併記する。

【0047】

【表 1】

表 1

コア粒子	被覆層					
	尿素法			ゾルゲル法		
	酸化物	窒化物	硫化物	酸化物	硫化物	ハロゲン化物
共有結合性酸化物	可	可	可	可	可	可
窒化物	可	可	可	可	可	可
硫化物	可	不可	可	可	可	—
ハロゲン化物	可	不可	—	可	—	—
強誘電性酸化物	可	不可	—	可	—	—

【 0 0 4 8 】

表 1 において、共有結合性酸化物とは、金属イオンが比較的小さく、金属と酸素との化学結合が比較的短い酸化物又は複酸化物を意味し、例えば Al_2O_3 、 SiO_2 、 MgO 、 Y_2O_3 、およびそれらの組合せ、およびそれらと B_2O_3 の組合せが挙げられる。強誘電性酸化物とは、金属イオンが十分に大きくて高い誘電率を示す酸化物又は複酸化物を意味し、例えば TiO_2 、チタン酸塩 (SrTiO_3 、 BaTiO_3 、 PbTiO_3 等)、酸化タンタル及びタンタル酸塩 (BaTa_2O_6 、等)、酸化ニオブ及びニオブ酸塩 (PbNb_2O_6) が挙げられる。また、表 1 に示した金属化合物には、所望によりドーピング剤が含有されて活性化されていてもよい。

【 0 0 4 9 】

上述のようして製造された本発明の表面被覆粒子において、被覆層は、コア粒子を保護するための保護層として機能することができる。また、被覆層に、蛍光体、あるいは誘電性物質や導電性物質などを用いることにより、多様な機能、特性を持たせることができる。さらに、コア粒子にもそのような物質を用いることにより、その組合せによって被覆粒子の機能、特性をより一層広げることができる。

【 0 0 5 0 】

従って、本発明の表面被覆粒子は、公知の各種の用途に使用することが可能であるが、特に、コア粒子および被覆層（単層又は多層）のうちの少なくとも一つを蛍光体で構成することにより、下記に示すように、蛍光体粒子を分散状態で含有させて使用する様々な用途に有利に用いることができる：フラットパネルディスプレイに用いられる分散型エレクトロルミネッセンス (EL) 素子、電界放電表示 (FED) 素子、プラズマディスプレイパネル (PDP) 素子。これらの用途においては、蛍光体粒子表面の被覆層が重要であり、特に被覆層を大きな厚みで、高密度で、そして発光特性等の諸特性に優れた蛍光体で形成できることは非常に有利である。

【 0 0 5 1 】

さらに、本発明の表面被覆粒子の具体的な構成の例を、用途別に記載する。た

だし、下記の各用途は、該当する構成を有する表面被覆粒子の適用可能な用途の一例であって、被覆粒子の用途を限定するものではない。

【0052】

(1) EL素子用蛍光体粒子

コア粒子：蛍光体 [例： $\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{CaS}:\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{SrS}:\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{BaAl}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{GaN}:\text{Er}^{2+}$ 、 $\text{AlN}:\text{Tm}^{2+}$]

被覆層：誘電性酸化物 [例： Y_2O_3 、 Al_2O_3]

(2) FED素子用蛍光体粒子

コア粒子：蛍光体 [例： $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$]

被覆層：導電性酸化物 [例： SnO_2 、 In_2O_3]

【0053】

(3) PDP素子用蛍光体粒子

コア粒子：蛍光体 [例： $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}^{2+}$]

被覆層：共有結合性酸化物 [例： Y_2O_3 、 Al_2O_3]

ただし、上記構成のFED素子およびPDP素子の場合には、被覆層を非常に薄くする必要がある。

(4) EL素子用蛍光体粒子

コア粒子：誘電性酸化物 [例： BaTiO_3 、 SrTiO_3 、 TiO_2]

被覆層：蛍光体 [例： $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{ZnO}:\text{Zn}$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Mn}^{2+}$

$\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{CaO}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{ZnO}:\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{CaGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$]

【0054】

(5) FED素子用蛍光体粒子

コア粒子：導電性酸化物 [例： SnO_2 、 In_2O_3]

被覆層：蛍光体 [例： $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$]

コア粒子に透明な導電性粒子を用いることにより、輝度を低下させることなく帯電を防ぐことができる。

【0055】

(6) PDP素子用蛍光体粒子

コア粒子：共有結合性酸化物 [例： Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 AlN 、 YAG 、 ALON]

被覆層：蛍光体 [例： $\text{BaMg}_2\text{Al}_{14}\text{O}_{24}:\text{Eu}^{2+}$ 、
 $\text{BaMg}_2\text{Al}_{14}\text{O}_{24}:\text{Eu}^{2+}$ 、 Mn^{2+} 、 $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Tb}^{3+}$

$\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$]

[0056]

(7) EL素子用蛍光体粒子

コア粒子：誘電性酸化物 [例： BaTiO_3 、 SrTiO_3 、 TiO_2]

第一被覆層（内側）：蛍光体 [例： $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Mn}^{2+}$ 、 ZnO 、 Ga_2O_3 ：
 Mn^{2+} 、 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{CaO}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{ZnO}:\text{Zn}^{2+}$ 、
 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{2+}$ 、 $\text{CaGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$]

第二被覆層（外側）：誘電性酸化物 [例： BaTiO_3 、 SrTiO_3 、
 TiO_2]

(8) EL素子用蛍光体粒子

コア粒子：誘電性酸化物 [例： Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 YAG 、 ALON 、
 Si_3N_4 、 SIALON]

第一被覆層：蛍光体 [例： $\text{GaN}:\text{Er}^{3+}$ 、 $\text{AlN}:\text{Tm}^{3+}$]

第二被覆層：誘電性酸化物 [例： BaTiO_3 、 SrTiO_3 、 TiO_2 、
 Ta_2O_5 、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 YAG 、 ALON]

[0057]

(9) EL素子用蛍光体粒子

コア粒子：誘電性酸化物 [例： Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 YAG 、 ALON 、
 Si_3N_4 、 SIALON]

第一被覆層：蛍光体 [例： $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Mn}^{2+}$ 、 ZnO 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Mn}^{2+}$ 、
 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{CaO}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{ZnO}:\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{CaGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$]

第二被覆層：誘電性酸化物 [例： BaTiO_3 、 SrTiO_3 、 TiO_2 、

Ta_2O_5 、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、YAG、ALON]
【0058】

【実施例】

〔実施例 1〕 単層被覆粒子

1. 8Mの尿素、0.004Mの硝酸イットリウム、および0.046Mの硫化亜鉛粉末をセパラブルフラスコに入れ、攪拌しながら温度150℃に加熱して尿素を融解し、硫化亜鉛粒子が分散した均一な融液を調製した。次いで、この融液を1℃/分の速度で温度450℃まで加熱して、融液を凝固させた。得られた凝固物（固体泡）を粉砕した後、温度900～1000℃で、還元性雰囲気下（ N_2/H_2 ）で焼成して、表面被覆粒子（コア粒子： ZnS 、被覆層： Y_2O_3 ）を得た。

【0059】

〔実施例 2〕 蛍光体粒子（EL素子用）

1. 8Mの尿素、0.004Mの硝酸イットリウム、0.002Mの酢酸マンガ、および0.046Mの硫化亜鉛粒子をセパラブルフラスコに入れ、攪拌しながら温度150℃に加熱して尿素を融解し、硫化亜鉛粒子が分散した均一な融液を調製した。次いで、この融液を1℃/分の速度で温度450℃まで加熱して、融液を凝固させた。得られた被覆粒子の凝固物（固体泡）を粉砕した後、温度900～1000℃で、還元性雰囲気下（ N_2/H_2 ）で焼成して、表面被覆粒子（コア粒子： $\text{ZnS}(\text{Mn}^{2+})$ 蛍光体、被覆層： Y_2O_3 誘電体）を得た。

【0060】

〔実施例 3〕 蛍光体粒子（EL素子用）

硝酸イットリウムを溶解した尿素融液に、マンガ付活硫化亜鉛蛍光体粒子を分散させた。この融液を更に加熱し、尿素および硝酸イットリウムの一部を熱分解して融液を凝固させ、被覆粒子前駆体を得た。この被覆粒子前駆体を還元性雰囲気下で焼成し、残留している有機物を逸散させて、表面被覆粒子（コア粒子： $\text{ZnS}(\text{Mn}^{2+})$ 蛍光体、被覆層： Y_2O_3 誘電体）を得た。

【0061】

さらに、コア粒子として $\text{CaS}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{SrS}:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{BaAl}_2\text{S}_4:\text{E}$

u^{2+} 、 $GaN:Er^{3+}$ 、または $AlN:Tm^{3+}$ を用い、金属硝酸塩として $Y(NO_3)_3$ 、 $Al(NO_3)_3$ 、または $Zn(NO_3)_2$ を用いて、上記と同様にして、各種の表面被覆粒子（前述の（１）EL素子用蛍光体粒子）を得た。

【0062】

〔実施例４〕 蛍光体粒子（EL素子用）

硝酸イットリウムおよび硝酸マンガンの溶解した尿素融液に、硫化亜鉛粒子を分散させた。この融液を更に加熱し、融液の一部を熱分解して融液を凝固させ、被覆粒子前駆体を得た。この被覆粒子前駆体を還元性雰囲気下で焼成し、残留している有機物を逸散させて、表面被覆粒子（コア粒子： $ZnS(Mn^{2+})$ 蛍光体、被覆層： Y_2O_3 誘電体）を得た。

【0063】

さらに、コア粒子として BN 、 GaN 、または AlN を用い、金属塩として $Y(NO_3)_3$ 、 $Al(NO_3)_3$ 、または $Zn(NO_3)_2$ 、および $Mn(NO_3)_2$ を用いて、上記と同様にして、各種の表面被覆粒子（前述の（１）EL素子用蛍光体粒子）を得た。

【0064】

〔実施例５〕 蛍光体粒子（二層被覆、EL素子用）

硝酸イットリウムおよび酢酸マンガン溶解した尿素融液に、酸化チタンバリウム粒子を分散させた。この融液を更に加熱し、融液の一部を熱分解して融液を凝固させ、被覆粒子前駆体を得た。この被覆粒子前駆体を酸化雰囲気下で焼成し、残留している有機物を逸散させて、蛍光体被覆粒子を得た。

【0065】

次に、酢酸バリウム、チタニウムテトライソプロポキシド、酢酸、アセチルアセトン、エタノール、および水を攪拌しながら混合してゾルを調製した。このゾルに上記の蛍光体被覆粒子を加えて分散させた後、ゾルを脱水してゲル化し、更に乾燥して乾燥ゲルを得た。乾燥ゲルを加熱し熱分解して、表面被覆粒子（コア粒子： $BaTiO_3$ 誘電体、第一被覆層： $Y_2O_3(Mn^{2+})$ 蛍光体、第二被覆層： $BaTiO_3$ 誘電体）を得た。

【0066】

さらに、コア粒子として BaTiO_3 、 SrTiO_3 、または TiO_2 を用い、金属塩として $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Si}(\text{NO}_3)_4$ 、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 、および／または $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ を用いて、上記と同様にして尿素法によりコア粒子表面に第一被覆層を形成した。次いで、金属塩として $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、および／または $\text{Ti}((\text{CH}_3)_2\text{CHO})_4$ を用いて、上記と同様にしてゾルゲル法により第二被覆層を形成し、各種の二層構造の表面被覆粒子（前述の（8）EL素子用蛍光体粒子）を得た。

【0067】

[実施例6] 蛍光体粒子（二層被覆、EL素子用）

ホウ酸および酢酸マンガンを溶解した尿素融液に、酸化イットリウム粒子を分散させた。この融液を更に加熱し、融液の一部を熱分解して融液を凝固させ、被覆粒子前駆体を得た。この被覆粒子前駆体を還元性雰囲気下（ N_2/H_2 または N_2/H_2 ガス）で焼成し、残留している有機物を逸散させて、蛍光体被覆粒子を得た。

【0068】

次に、酢酸バリウム、チタニウムテトライソプロポキシド、酢酸、アセチルアセトン、エタノール、および水を攪拌しながら混合してゾルを調製した。このゾルに上記の蛍光体被覆粒子を加えて分散させた後、ゾルを脱水してゲル化し、更に乾燥して乾燥ゲルを得た。乾燥ゲルを加熱し熱分解して、表面被覆粒子（コア粒子： Y_2O_3 誘電体、第一被覆層： $\text{GaN}:\text{Er}^{3+}$ 蛍光体、第二被覆層： BaTiO_3 誘電体）を得た。

【0069】

さらに、コア粒子として Y_2O_3 、 Al_2O_3 、YAG、ALON、 Si_3N_4 、または SIALON を用い、金属塩として $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、および／または H_3BO_3 を用いて、上記と同様にして尿素法によりコア粒子表面に第一被覆層を形成した。次いで、金属塩として $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Ti}((\text{CH}_3)_2\text{CHO})_4$ 、 $\text{Ta}((\text{CH}_3)_2\text{CHO})_5$ 、 $\text{Y}((\text{CH}_3)_2\text{CHO})_3$ 、および／または $\text{Al}((\text{CH}_3)_2\text{CHO})_3$ を用いて、上記と同様にしてゾルゲル法により第二被覆層を形成し、各種の二層構造の表面被覆粒子（前述の（8）EL素子用蛍光体粒子）を得た。

$(\text{CH}_3)_2\text{CHO})_3$ を用いて、上記と同様にしてゾルゲル法により第二被覆層を形成し、各種の二層構造の表面被覆粒子（前述の（９）EL素子用蛍光体粒子）を得た。

【0070】

〔実施例7〕 蛍光体粒子（二層被覆、EL素子用）

硝酸イットリウムおよび酢酸マンガンの尿素融液に、酸化イットリウム粒子を分散させた。この融液を更に加熱し、融液の一部を熱分解して融液を凝固させ、被覆粒子前駆体を得た。この被覆粒子前駆体を酸化性雰囲気下で焼成し、残留している有機物を逸散させて、蛍光体被覆粒子を得た。

【0071】

次に、酢酸バリウム、チタニウムテトライソプロポキシド、酢酸、アセチルアセトン、エタノール、および水を攪拌しながら混合してゾルを調製した。このゾルに上記の蛍光体被覆粒子を加えて分散させた後、ゾルを脱水してゲル化し、更に乾燥して乾燥ゲルを得た。乾燥ゲルを加熱し熱分解して、表面被覆粒子（コア粒子： Y_2O_3 誘電体、第一被覆層： $\text{Y}_2\text{O}_3(\text{Mn}^{2+})$ 蛍光体、第二被覆層： BaTiO_3 誘電体）を得た。

【0072】

さらに、コア粒子として Y_2O_3 、 Al_2O_3 、YAG、ALON、 Si_3N_4 、またはSIALONを用い、金属塩として $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Si}(\text{NO}_3)_4$ 、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 、および／または $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ を用いて、上記と同様にして尿素法によりコア粒子表面に第一被覆層を形成した。次いで、金属塩として $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Ti}((\text{CH}_3)_2\text{CHO})_4$ 、 $\text{Ta}((\text{CH}_3)_2\text{CHO})_5$ 、 $\text{Y}((\text{CH}_3)_2\text{CHO})_3$ 、および／または $\text{Al}((\text{CH}_3)_2\text{CHO})_3$ を用いて、上記と同様にしてゾルゲル法により第二被覆層を形成し、各種の二層構造の表面被覆粒子（前述の（10）EL素子用蛍光体粒子）を得た。

【0073】

〔実施例8〕 蛍光体粒子（FED素子用）

1. 5Mの尿素、0.10Mの硝酸イットリウム、および硝酸ユーロピウムを

反応器に入れて攪拌しながら混合し、これに酸化スズ粒子 10 g を加えて分散させ、更に攪拌しながら温度 220℃ に加熱して尿素を融解し、酸化スズ粒子が分散した均一な融液を調製した。次いで、この融液を温度 450℃ まで加熱し続けた。得られた凝固物（固体泡）を穏やかに粉碎した後、温度 1000～1500℃ で、 N_2 ガスまたは N_2/H_2 ガス雰囲気下で焼成して、表面被覆粒子（コア粒子： SnO_2 導電性粒子、被覆層： $Y_2O_3(Eu^{2+})$ 蛍光体）を得た。

さらに、コア粒子として In_2O_3 を用いて上記と同様にして、表面被覆粒子を（前述の（5）FED 素子用蛍光体粒子）得た。

【0074】

[実施例 9] 蛍光体粒子（PDP 素子用）

1. 5M の尿素、0.0056M の硝酸アルミニウム、0.004M の硝酸マグネシウム、0.002M の酢酸バリウム、および硝酸ユーロピウムを反応器に入れて攪拌しながら混合し、これに酸化アルミニウム粒子 10 g を加えて分散させ、更に攪拌しながら温度 220℃ に加熱して尿素を融解し、酸化アルミニウム粒子が分散した均一な融液を調製した。次いで、この融液を温度 450℃ まで加熱し続けた。得られた凝固物（固体泡）を穏やかに粉碎した後、温度 1000℃ で大気中で焼成し、次に 1000～1300℃ で N_2/H_2 ガス雰囲気下で再焼成して、表面被覆粒子（コア粒子： Al_2O_3 共有結合性粒子、被覆層： $BaMg_2Al_{14}O_{24}(Eu^{2+})$ 蛍光体）を得た。

【0075】

さらに、コア粒子として Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 AlN 、 $ALON$ 、または YAG を用い、金属塩として $Al(NO_3)_3$ 、 $Mg(NO_3)_2$ 、 $Ba(CH_3COO)_2$ 、 $Eu(NO_3)_3$ 、および／または $Mn(NO_3)_2$ を用いて、上記と同様にして、各種の表面被覆粒子（前述の（6）PDP 素子用蛍光体粒子）を得た。

【0076】

[実施例 10] 蛍光体粒子（PDP 素子用）

1. 5M の尿素、0.044M の硝酸アルミニウム、0.004M の硝酸マグネシウム、0.004M の硝酸セリウム、および硝酸ユーロピウムを反応器に入れて攪拌しながら混合し、これに酸化アルミニウム粒子 10 g を加えて分散させ

、更に攪拌しながら温度 220℃ に加熱して尿素を融解し、酸化アルミニウム粒子が分散した均一な融液を調製した。次いで、この融液を温度 450℃ まで加熱し続けた。得られた凝固物（固体泡）を穏やかに粉碎した後、温度 1000℃ で大気中で焼成し、次に 1000～1300℃ で N_2/H_2 ガス雰囲気下で再焼成して、表面被覆粒子（コア粒子： Al_2O_3 共有結合性粒子、被覆層： $CeMgAl_{11}O_{19}(Tb^{3+})$ 蛍光体）を得た。

【0077】

さらに、コア粒子として Y_2O_3 、 AlN 、 $ALON$ 、または YAG を用いて、上記と同様にして、各種の表面被覆粒子（前述の（6）PDP 素子用蛍光体粒子）を得た。

【0078】

〔実施例 11〕 蛍光体粒子（PDP 素子用）

1. 5M の尿素、0.048M の硝酸アルミニウム、0.004M の酢酸バリウム、および硝酸マンガンを反応器に入れて攪拌しながら混合し、これに酸化アルミニウム粒子 10g を加えて分散させ、更に攪拌しながら温度 220℃ に加熱して尿素を融解し、酸化アルミニウム粒子が分散した均一な融液を調製した。次いで、この融液を温度 450℃ まで加熱し続けた。得られた凝固物（固体泡）を穏やかに粉碎した後、温度 1000℃ で大気中で焼成し、次に 1000～1300℃ で N_2/H_2 ガス雰囲気下で再焼成して、表面被覆粒子（コア粒子： Al_2O_3 共有結合性粒子、被覆層： $BaAl_{12}O_{19}(Mn^{2+})$ 蛍光体）を得た。

【0079】

さらに、コア粒子として Y_2O_3 、 AlN 、 $ALON$ 、または YAG を用いて、上記と同様にして、各種の表面被覆粒子（前述の（6）PDP 素子用蛍光体粒子）を得た。

【0080】

〔実施例 12〕 蛍光体粒子（PDP 素子用）

1. 5M の尿素、0.02M の硝酸イットリウム、0.02M のホウ酸、および硝酸ユーロピウムを反応器に入れて攪拌しながら混合し、これに酸化アルミニウム粒子 10g を加えて分散させ、更に攪拌しながら温度 220℃ に加熱して尿

素を融解し、酸化アルミニウム粒子が分散した均一な融液を調製した。次いで、この融液を温度450℃まで加熱し続けた。得られた凝固物（固体泡）を穏やかに粉碎した後、温度1000℃で大気中で焼成し、次に1000～1300℃で N_2/H_2 ガス雰囲気下で再焼成して、表面被覆粒子（コア粒子： Al_2O_3 共有結合性粒子、被覆層： $YBO_3(Eu^{3+})$ 蛍光体）を得た。

【0081】

さらに、コア粒子として Y_2O_3 、 AlN 、 $ALON$ 、または YAG を用いて、上記と同様にして、各種の表面被覆粒子（前述の（6）PDP素子用蛍光体粒子）を得た。

【0082】

【実施例13】単層被覆粒子

尿素、硝酸亜鉛およびショ糖の溶融混合液に、酸化イットリウム粒子を分散させた。この融液を更に加熱し、融液の一部を熱分解して融液を凝固させ、被覆粒子前駆体を得た。この被覆粒子前駆体を酸化性雰囲気下で焼成し、残留している有機物を逸散させて、被覆性の良好な表面被覆粒子（コア粒子： Y_2O_3 、被覆層： ZnO ）を得た。

【0083】

さらに、コア粒子として Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 YAG 、 $ALON$ 、 Si_3N_4 、または $SIALON$ を用い、金属硝酸塩として $Y(NO_3)_3$ 、 $Zn(NO_3)_2$ 、または $Al(NO_3)_3$ を用いて、上記と同様にして、下記構成からなる被覆性の良好な各種の表面被覆粒子を得た。

コア粒子： Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 YAG 、 $ALON$ 、 Si_3N_4 、 $SIALON$
被覆層： Y_2O_3 、 ZnO 、 Al_2O_3

【0084】

さらに、コア粒子として BN 、 GaN 、または AlN を用い、金属硝酸塩として $Al(NO_3)_3$ 、 $Y(NO_3)_3$ 、 $Ga(NO_3)_3$ 、 $In(NO_3)_3$ 、または H_3BO_3 を用いて、 NH_3 ガス雰囲気下で焼成したこと以外は上記と同様にして、下記構成からなる被覆性の良好な各種の表面被覆粒子を得た。

コア粒子： BN 、 GaN 、 AlN

被覆層：BN、GaN、AlN、InN、ALON、YALON

【0085】

〔実施例14〕保護被覆粒子

尿素およびホウ酸の溶融混合液に、黒鉛粒子を分散させた。この融液を更に加熱し、融液の一部を熱分解して融液を凝固させ、被覆粒子前駆体を得た。この被覆粒子前駆体を N_2 ガスまたは NH_3 ガス雰囲気下で焼成し、残留している有機物を逸散させて、表面被覆粒子（コア粒子：黒鉛、被覆層：BN）を得た。被覆層は保護層として機能する。

【0086】

コア粒子として MoS_2 、 WS_2 等の酸化を促進する物質を用い、金属硝酸塩として $Al(NO_3)_3$ 、 $Y(NO_3)_3$ 、 $Zn(NO_3)_2$ 等の加熱下で炭素と接触したときに炭化物に変化しない物質を用い、更に所望によりショ糖を用いて、上記と同様にして、下記構成からなる各種の表面被覆粒子を製造する。

コア粒子： MoS_2 、 WS_2 等

被覆層： Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 ZnO 等

【0087】

【発明の効果】

本発明の粒子表面の被覆方法は、尿素などの特定の性質を有する有機材料を溶媒として用いる新規な被覆方法である。この方法によれば、被覆物質である金属化合物を凝集させにくいので、コア粒子の分散性が良く、そしてその表面に均質に、大きな厚みで、かつ高密度で金属化合物を被覆することができる。また、この方法の工業的实施に際して設備対応が容易であり、低い製造コストで表面被覆粒子を製造することができる。

【0088】

この方法によって製造された本発明の表面被覆粒子は、特にコア粒子と被覆層のうちの少なくともいずれか一方を蛍光体とすることにより、更には他方を誘電体、導電性物質などで形成することにより、EL素子、FED素子、PDP素子など蛍光体粒子を用いる各種の用途に有利に適用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

(a) 及び (b) は、本発明の表面被覆粒子の一例を示す電子顕微鏡写真である。

【図 2】

(a) 及び (b) は、本発明の表面被覆粒子の別の例を示す電子顕微鏡写真である。

【図 3】

(a) 及び (b) は、被覆前のコア粒子を示す電子顕微鏡写真である。

【図 4】

(a) 及び (b) は、コア粒子のみを尿素法で処理して得られた粒子を示す電子顕微鏡写真である。

【図 5】

コア粒子として $ZnS : Mn_{2+}$ を用いて得られた本発明の表面被覆粒子の蛍光スペクトルを示す図である。

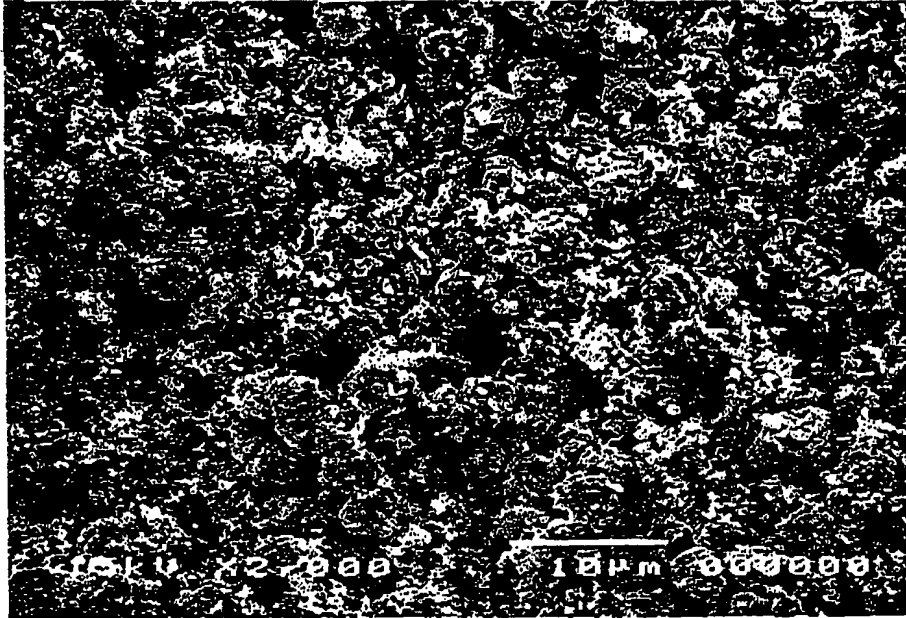
【図 6】

コア粒子 (ZnS) とドーピング剤を用いて得られた本発明の表面被覆粒子の蛍光スペクトルを示す図である。

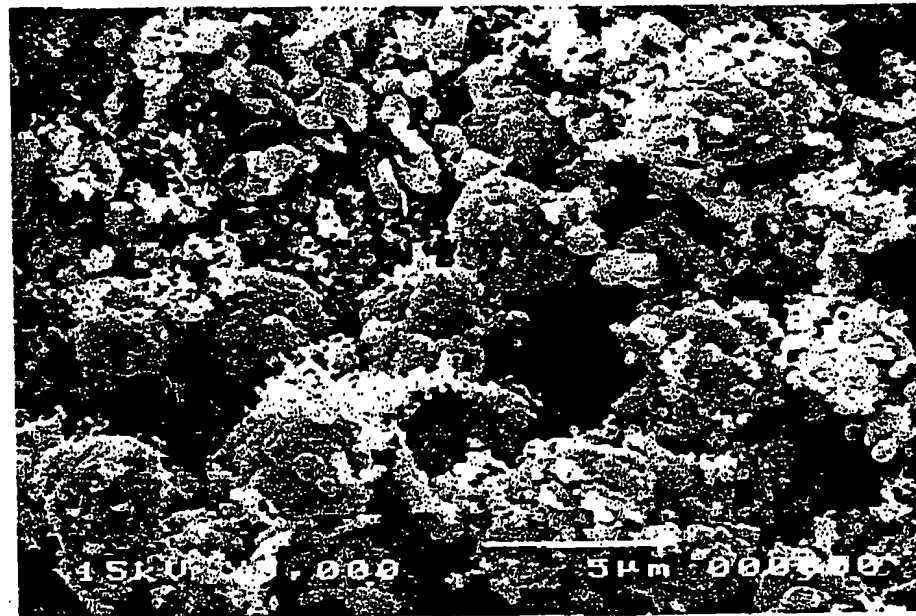
【書類名】 図面

【図1】

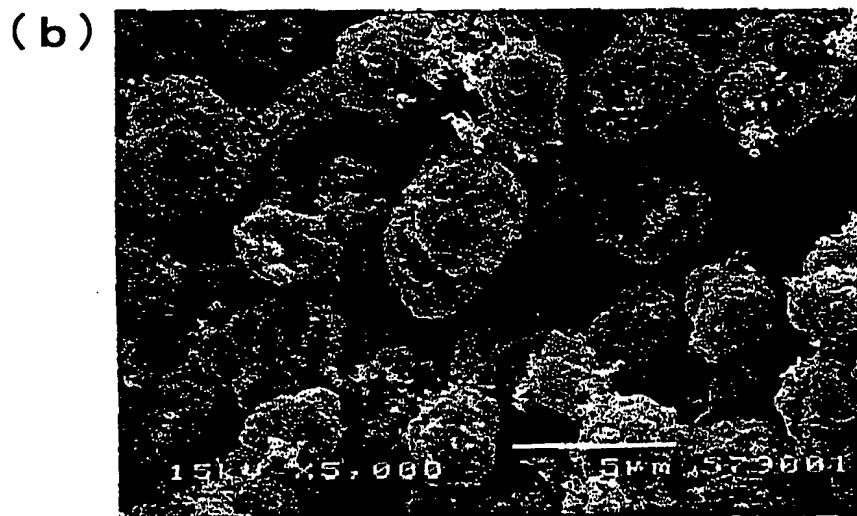
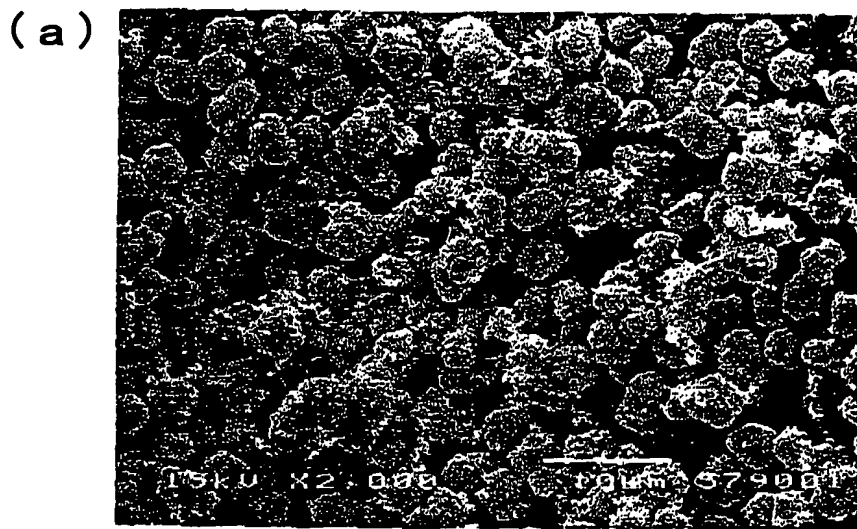
(a)



(b)

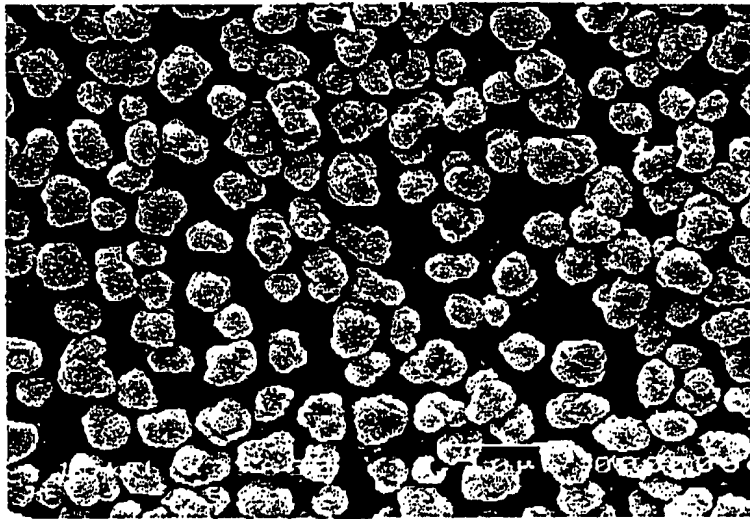


【図2】

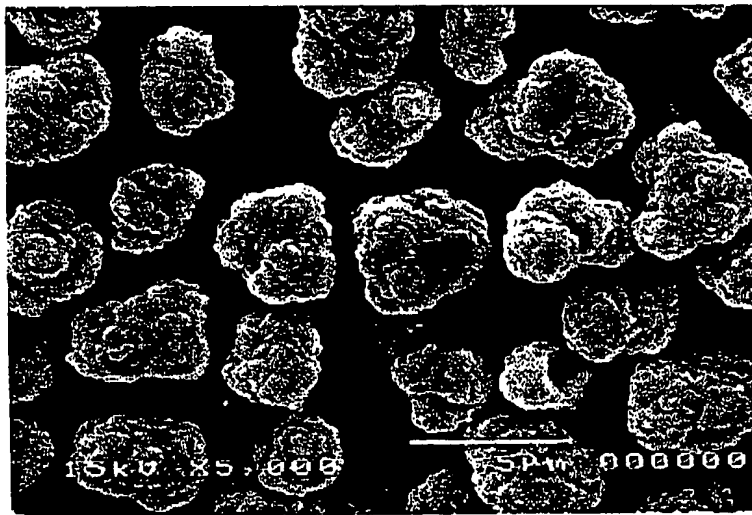


【図3】

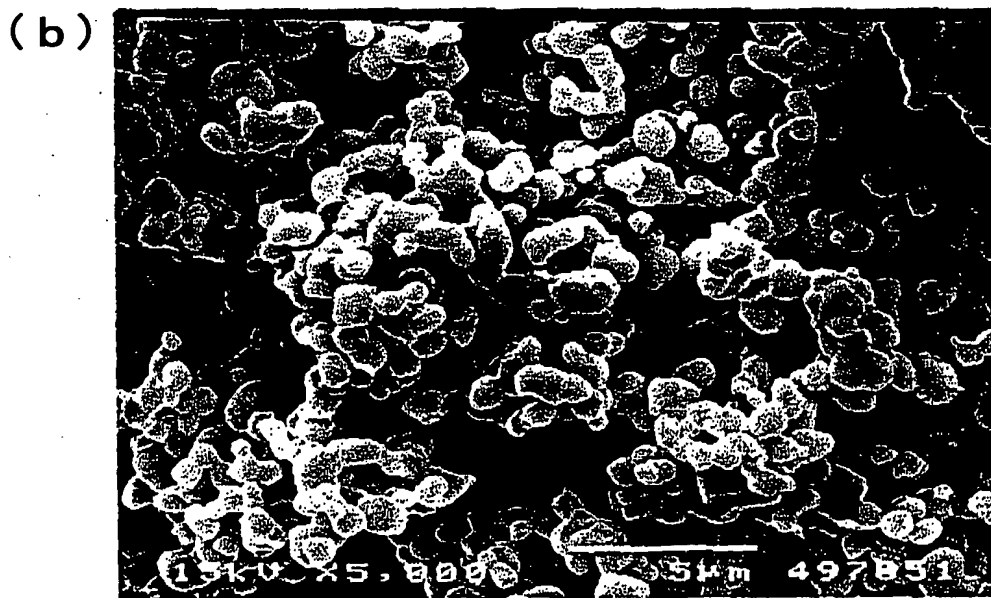
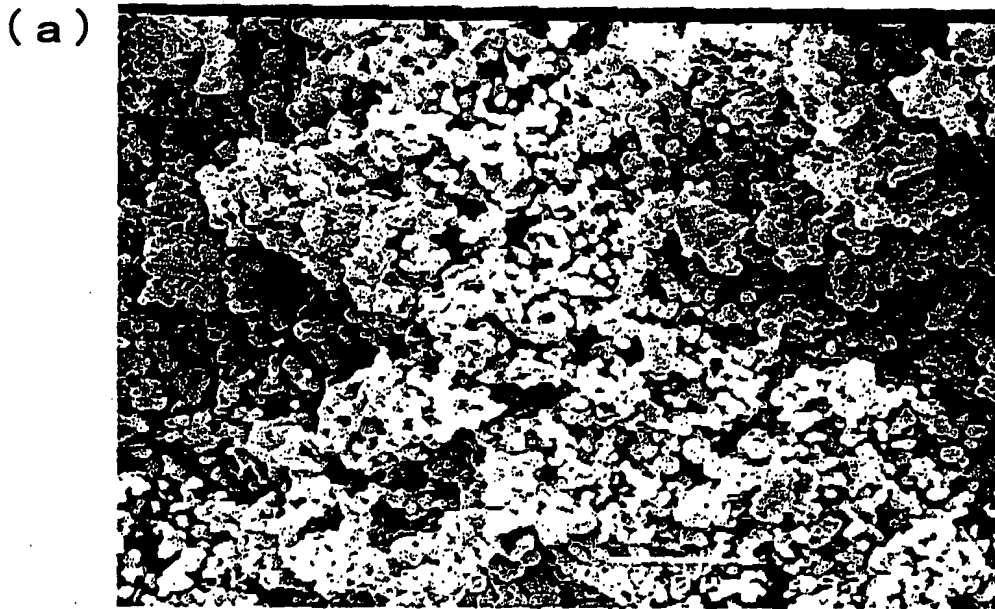
(a)



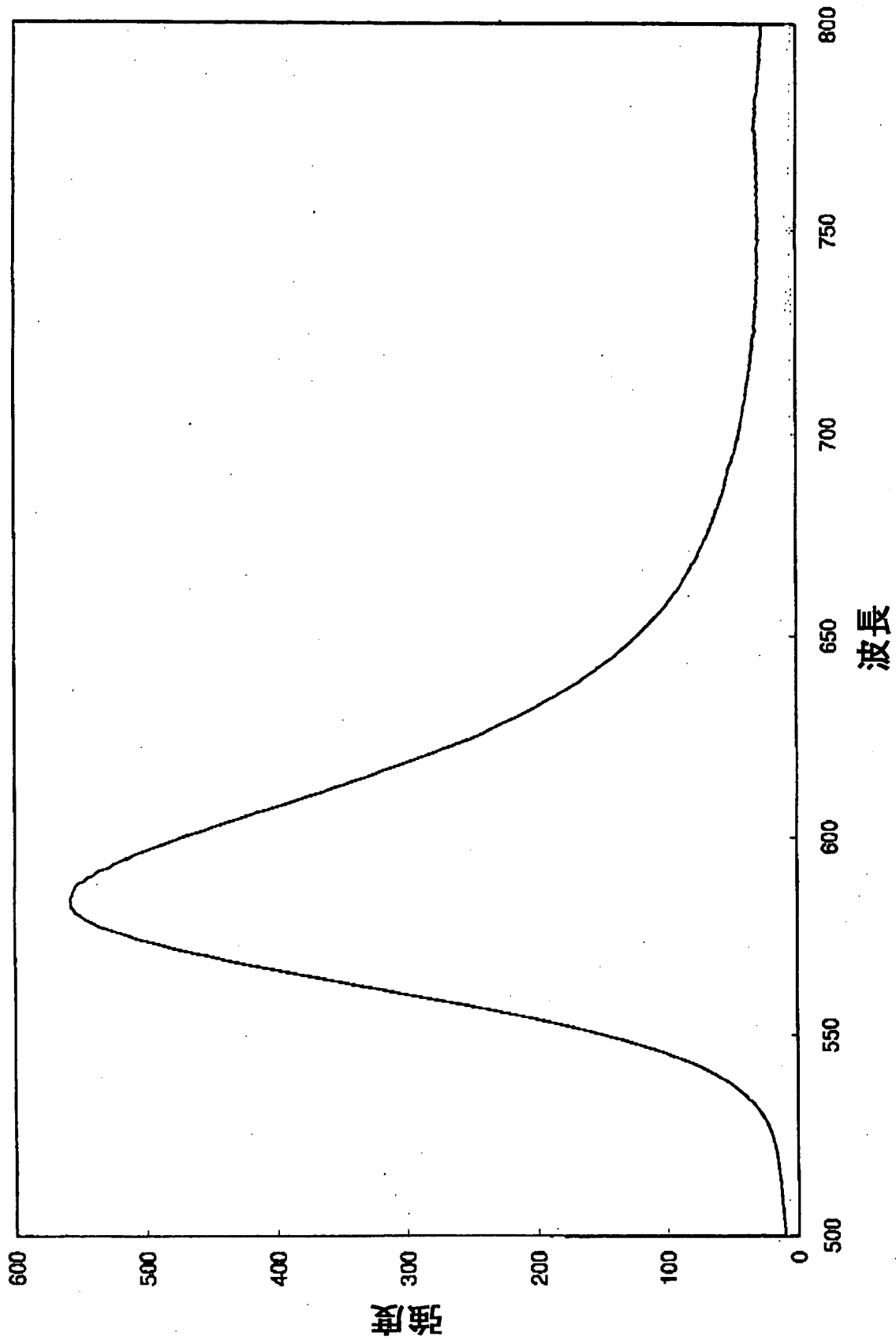
(b)



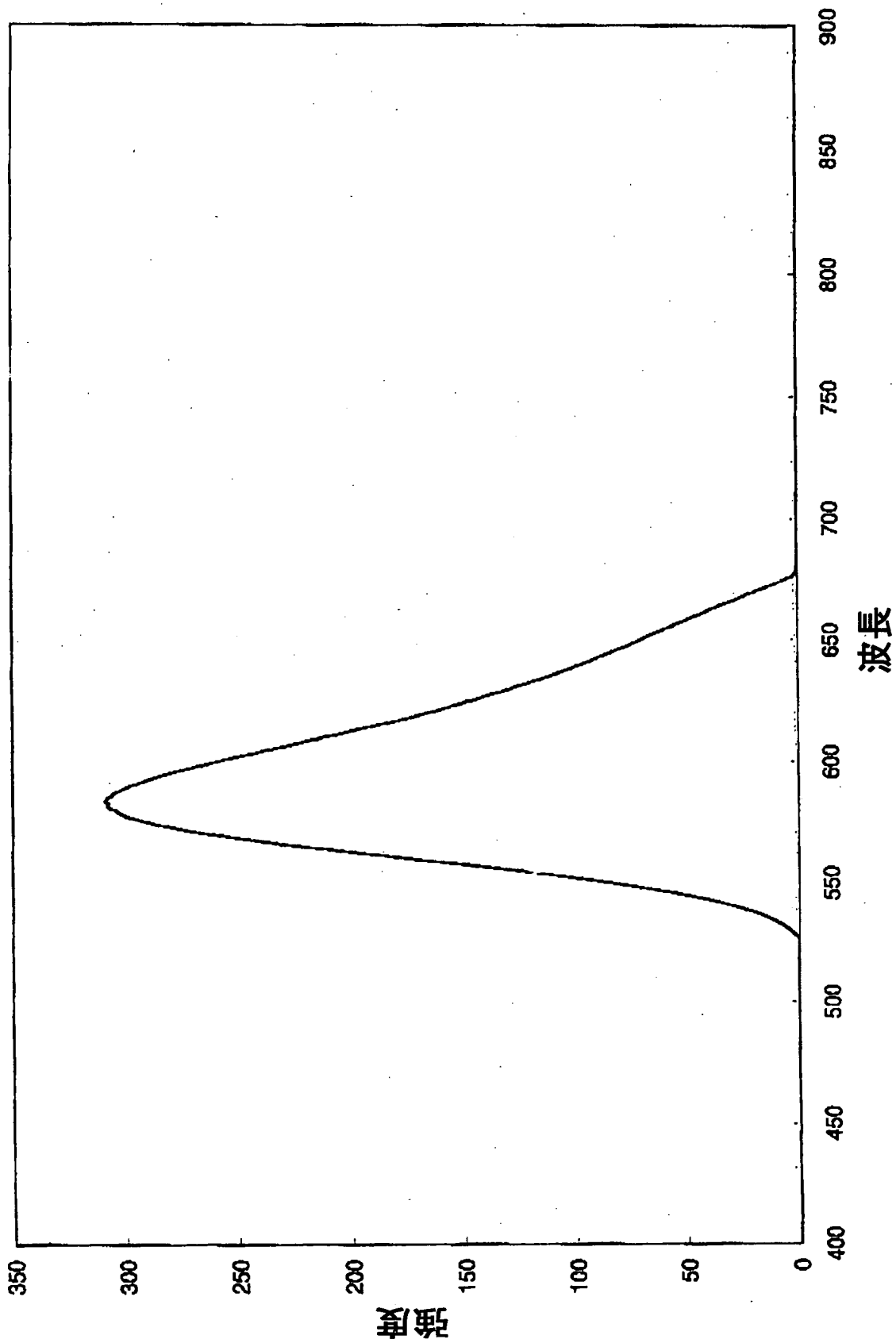
【図4】



【図5】



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 製造コストが低く、大きな厚みでも被覆できる新規な粒子の表面被覆方法、および表面被覆粒子を提供する。

【解決手段】 粒子の表面に金属化合物の被覆層を形成する方法であって、25℃では固体状態をとって、加熱により融解して極性を示す液体状態となり、そして加熱をさらに続けることにより熱分解する有機材料の融液に、上記金属化合物の塩が溶解され、さらに上記粒子が分散されてなる分散液を調製する工程、および該分散液を加熱する工程を含む粒子表面の被覆方法。

【選択図】 図2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日	1990年 8月14日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社